

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-33263

(P2000-33263A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 19/12		B 0 1 J 19/12	B 2 H 0 4 8
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	G 2 H 0 5 0
C 0 3 C 23/00		C 0 3 C 23/00	D 2 H 1 2 3
G 0 2 B 6/00	3 7 6	G 0 2 B 6/00	3 7 6 B 2 K 0 0 8
G 0 3 C 1/725		G 0 3 C 1/725	4 G 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-203311

(22) 出願日 平成10年7月17日 (1998.7.17)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 596016476

三浦 清貴

奈良県奈良市朱雀1-13-22

(71) 出願人 597118636

近藤 裕己

奈良県奈良市鶴舞西町二丁目28番303号

(72) 発明者 三浦 清貴

奈良県奈良市朱雀一丁目13番22号

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

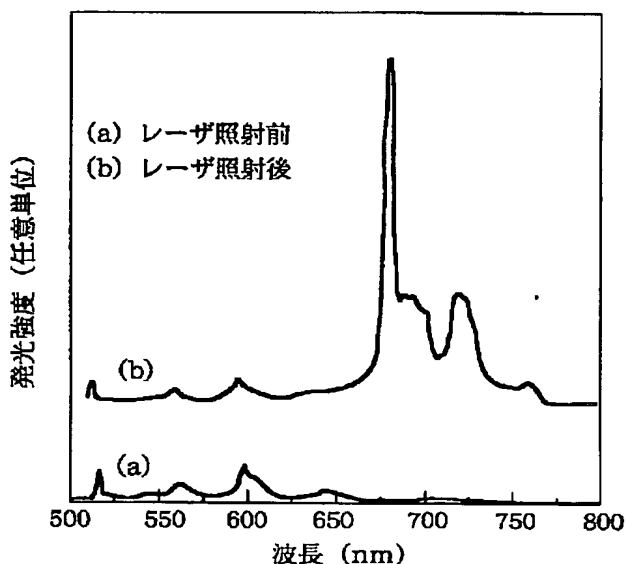
(54) 【発明の名称】 固体材料内部の選択的改質方法及び内部が選択的に改質された固体材料

(57) 【要約】

【目的】 屈折率が所定パターンで変化した領域が内部に形成された光学素子用材料を提供する。

【構成】 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む屈折率が互いに異なる複数の領域を内部に有する固体材料に、特定領域に集光点を調節してパルスレーザを集光照射し、前記特定領域の希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を選択的に変化させる。レーザ照射された材料は、特定領域内においてパルスレーザの集光照射によって希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が変化した領域が選択的に形成されており、イオン価数変化領域の屈折率が他の領域と異なっている。

レーザ照射による発光スペクトルの変化



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含み屈折率が互いに異なる複数の領域を内部に有する固体材料に、特定領域に集光点を調節してパルスレーザを集光照射し、前記特定領域の希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を選択的に変化させることを特徴とする固体材料内部の選択的改質方法。

【請求項 2】 酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの 1 種又は 2 種以上を含む無機ガラスを固体材料として使用する請求項 1 記載の固体材料内部の選択的改質方法。

【請求項 3】 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含み屈折率が互いに異なる複数の膜が積層された固体材料を使用する請求項 1 又は 2 記載の固体材料内部の選択的改質方法。

【請求項 4】 固体材料に対してパルスレーザ光の集光点を相対的に移動させる請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の固体材料内部の選択的改質方法。

【請求項 5】 パルスレーザ光の照射を断続的に繰り返す請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の固体材料内部の選択的改質方法。

【請求項 6】 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む固体材料に複数のパルスレーザ光を同時に集光照射し、光の干渉に応じて周期的な光強度分布を固体材料の内部に発生させ、該光強度分布に対応するパターンで固体材料内部の特定領域において希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が変化した領域を選択的に形成する固体材料内部の選択的改質方法。

【請求項 7】 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含み屈折率が異なる領域を内部に有し、特定領域内においてパルスレーザの集光照射によって希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が変化した領域が選択的に形成されていることを特徴とする固体材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、希土類イオン及び又は遷移金属イオンの価数変化によって屈折率が選択的に異なった領域が所定パターンで内部に形成されている固体材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化又は還元雰囲気中で融点に近い高温付近で固体材料を熱処理すると、固体材料に含まれている希土類イオンや遷移金属イオンの価数が変化する。この方法によると、固体材料全体に分布する希土類イオンや遷移金属イオンの価数を変化させることはできるものの、特定された領域において希土類イオンや遷移金属イオンの一部の価数を選択的に変化させることは困難である。しかも、固体材料を融点付近の高温で処理することから、異なる屈折率を有する領域から構成される固体材料の場合には屈折率が異なる領域が融合してしまい、本

来とは異なる構造又は全体が均一な屈折率を有する材料に変質することもある。

【0003】 希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化は、X線や紫外線等の照射によっても生じる。X線や紫外線の照射に際し、所定のパターンをもつ遮光性マスクで固体材料を覆い、固体材料の表面を選択的に照射するとき、希土類イオンや遷移金属イオンの価数が変化した領域を所定パターンに従って形成できる。X線や紫外線による価数変化は、1 光子過程の変化であることから、X線や紫外線のエネルギーが材料の表面より吸収されてしまう。そのため、この方法によっても、固体材料内部の任意の屈折率を有する領域のみにおいて希土類イオン及び遷移金属イオンの価数を選択的に変化させることはできない。また、表面から吸収されたX線や紫外線によりガラス自体がソーラリゼーションを起こし、着色や屈折率変化の欠点が発生し易くなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち、従来法によると、複数の異なる屈折率を有する領域から構成される固体材料内部の特定の屈折率を有する領域のみにおいて、その周囲を変化させることなく、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの一部又は全てを選択的に変化させることが難しい。ところが、光通信、光情報処理を始めとする光学技術の発展に伴って、複雑な光回路をもつ素子の提供が強く望まれるようになってきている。複雑な光回路を作製するためには、従来のような表面域だけでなく、固体材料内部に所定のパターンを書き込む技術が必要になる。内部への書込みが可能になると、三次元的な構造をもつ光回路が形成でき、複雑化、高機能化の要求に十分対応できる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような要求に応えるべく案出されたものであり、固体材料の内部特定領域に集光点を調節してパルスレーザ光を照射することにより、特定領域でイオン価数変化を生じさせ、屈折率が所定パターンで変化した領域が内部に形成された光学素子用材料を提供することを目的とする。本発明の選択的改質方法は、その目的を達成するため、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含み屈折率が互いに異なる複数の領域を内部に有する固体材料に、特定領域に集光点を調節してパルスレーザを集光照射し、前記特定領域の希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を選択的に変化させることを特徴とする。

【0006】 レーザ照射された材料では、特定領域内においてパルスレーザの集光照射によって希土類イオン及び／又は遷移金属イオン価数が変化した領域が選択的に形成されており、イオン価数変化領域の屈折率が他の領域と異なっている。また、光の干渉によって生じる周期的な光強度の分布を価数変化に利用することもできる。

50 この場合、複数のパルスレーザ光を同時に固体材料に集

3

光照射し、光の干渉に応じて周期的な光強度分布を発生させ、該光強度分布に対応するパターンで固体材料内部の特定領域において希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を選択的に変化させる。固体材料としては、酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含む無機ガラスや結晶材料や、光ファイバー、光導波路、屈折率が異なる膜を積層させた材料等が使用される。また、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含み屈折率が互いに異なる複数の膜が積層された固体材料を使用しても良い。具体的には、Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Tm等の希土類イオンやTi, Mn, Cr, V, Fe, Cu, Mo, Ru等の遷移金属イオンのうち1種又は2種以上を材料全域に渡って又は部分的に含む酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含む無機ガラス又は無機結晶等が固体材料として使用される。

【0007】

【実施の形態】固体材料の内部にある特定の屈折率を有する領域にパルスレーザの集光点を位置させて集光照射すると、集光点及びその近傍のみで希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が選択的に変化する。そこで、集光点を固体材料に対して相対移動させると、価数が変化した領域が集光点の移動軌跡に沿って形成される。相対移動時にパルスレーザを任意のタイミングで遮断すると、価数が変化した複数の領域が固体材料の内部に形成される。また、同時に複数のパルスレーザを特定屈折率の領域に集光照射すると、光の干渉に応じて強度分布が付けられ、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が周期的に変化した領域が形成される。

【0008】本発明で使用するパルスレーザ光の波長は、固体材料に含まれる希土類イオンや遷移金属イオンの吸収波長を含め、対象となる固体材料の固有吸収波長と重ならないことが好ましい。しかし、照射エネルギーの50%以上のパルスエネルギーが集光点で得られる限り、特定の屈折率を有する領域内部の集光点のみにおいてイオンの価数を変化させることが可能である。パルスレーザ光のパルス幅は、ピコ秒オーダー以下が好ましい。パルス当たりのエネルギーが同じ場合、パルスレーザ光のピークパワーはパルス幅が長くなるに従って小さくなることから、同等のピークパワー密度を得るためにレーザパルスのピークエネルギーを大きくする必要がある。パルスレーザ光のピークパワーは、1パルス当たりの出力エネルギー(J)をパルス幅(秒)で割った値としてワット(W)で表され、ピークパワー密度は単位面積(cm^2)当りのピークパワーであり、 W/cm^2 で表される。

【0009】パルス幅が500フェムト秒より長いと、イオンの価数変化に必要なピークエネルギーのパルスレーザ光を固体材料内部に集光照射した際、熱衝撃により材料自体を破損してしまう虞れがある。パルスレーザ光が

4

照射される固体材料1の内部には、図1に示すように、周囲と異なり特定の屈折率をもつ単数または複数の領域2が形成されている。この領域2に集光点3が位置するように、パルスレーザ光4を集光レンズ5で絞る。集光点ではパルスレーザ光4の電場強度が高くなって、領域2に含まれている希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化に関する閾値を越えるようになる。電場強度が閾値を越えると、集光点3及びその近傍に存在する希土類イオンや遷移金属イオン価数が変化する。他方、集光点3から離れた位置では電場強度が弱く、希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化は起こらない。すなわち、集光点3及びその近傍においてのみ希土類イオンや遷移金属イオンが価数変化し、固体材料1の領域2内部が選択的に改質される。

【0010】価数変化領域は、集光点3または固体材料1を相対的に移動させることにより所定のパターンに形成することができる。相対移動には、光学系の操作により集光点3をX, Y, Zの3方向に移動させる方法、固体材料1自体をX, Y, Zの3方向に移動させる方法、両者を組み合わせた方法等が採用される。このようにして、任意のパターンをもつ価数変化領域が固体材料1の領域2の形成される。価数変化領域のパターンは、集光点3又は固体材料の相対移動に応じて二次元または三次元パターンとなり、或いは領域2全体を価数変化領域にすることができる。また、二つのレーザパルスを同期させ集光点において干渉縞を形成させる2光束干渉法等を適用すると、干渉パターンを反映した価数変化が特定領域内に形成される。具体的には、図4に示すようにある波長λのレーザ光を2方向から光導波路等に集光照射すると、二つのレーザ光が重なり合った領域において光の干渉によりコアの長手方向に周期的な光の強度分布が生じる。価数変化は、光強度が強い領域でのみ生じることから、結果として干渉によって生じた周期的な光強度分布を反映したパターンに対応した価数変化をコア内部に生じさせることができる。このとき、波長や入射角の変更により干渉パターンの周期が変化するため、目標とする価数変化をコア内部にもつ光導波路等が得られる。

【0011】改質された領域2の周辺では、投入エネルギー密度が低いことから、希土類イオン、遷移金属イオン等に価数変化が生じていない。その結果、改質領域と非改質領域との間でイオン価数に差が生じ、価数変化に応じて光の吸収、発光等に関して異なった光学特性が改質領域及びその周辺で示される。改質領域と非改質領域の屈折率差は、レーザ照射後の固体材料1に種々の機能を付与する。たとえば、高屈折率領域のみのイオンの価数を変化させた場合、励起光(作用光)や価数変化したイオンによる発光等が高屈折率変化領域に閉じ込められる光閉じ込め効果により、高屈折率領域内において高い電場強度(光強度)が得られる。光増幅や非線形光学効果等の多くの光学現象は光の強度に効率が大きく作用され

ることから、結果として高効率で各種光機能を発現させることができ、高性能の素子として各種の光学フィルター、発光・受光素子、光増幅素子、レーザ素子や光メモリーにおける多値・多層記録やボリウムホログラムメモリー等に使用できる。しかも、複雑な屈折率変化領域が三次元パターンとしても形成されるため、光学素子に求められている高機能、小型化等の要求も十分に満足する。

【0012】

【実施例】実施例 1：被照射材料として、コア及びクラッド領域に Sm^{3+} が含有されている長さ 10 cm、コア径 15 μm のフッ化物ガラス光ファイバーを使用した。パルスレーザ光としては、アルゴンレーザ励起の Ti：サファイアレーザから発振されたパルス幅 200 フェムト秒、繰り返し周期 200 kHz、波長 800 nm の光を使用した。光ファイバーのコア領域に集光点が位置するようにパルスレーザを対物レンズで絞り、集光照射しながら集光点をコアに沿って 50 μm /秒の速度で集光点を移動させた。集光点でのピークエネルギー密度は、 $10^{10}\text{W}/\text{cm}^2$ であった。集光照射後の試料にコア端面からアルゴンイオンレーザ (514 nm) を照射し、発光スペクトルを測定した。図 2 の測定結果に見られるように、レーザ光が照射された領域の発光スペクトル

(b) は、パルスレーザ照射前の発光スペクトル (a) と明らかに異なっている。すなわち、発光スペクトル (a) が Sm^{3+} の発光スペクトルと一致しているのに対し、照射後の発光スペクトル (b) は Sm^{2+} の発光スペクトルと一致していた。発光スペクトルの (a) から (b) への変化は、パルスレーザ光をコア領域に集光照射することによってコアの Sm イオンの価数が 3 価から 2 価に変化していることを示す。集光点から遠い領域では、照射前後の発光スペクトルに変化が検出されなかった。他のハロゲン化物、酸化物、硫化物、カルコゲナイドガラスからなる他の光ファイバーにおいても、同様なパルスレーザ光のコア領域への集光照射によって Sm イオンの価数が 3 価から 2 価に変化することを確認した。

【0013】実施例 2：被照射材料として、2 種類の屈折率を有する膜厚 3 μm の膜が交互に積み重ねられ、屈折率が高い膜のみ Sm^{3+} が含有されているフッ化物ガラス多層膜を使用した。屈折率が高い 1 つの Sm^{3+} 含有層に集光点が位置するように、パルスレーザを対物レンズで調整した。そのまま静止した状態でアルゴンレーザ励起の Ti：サファイアレーザから発振されたパルス幅 120 フェムト秒、繰り返し周期 10 Hz、波長 800 nm

m、ピークエネルギー密度 $10^{11}\text{W}/\text{cm}^2$ のパルスレーザ光を 1 秒照射した。次いで、レーザを遮断し、同一層内において集光点を 3 μm 移動させた後、同様に 1 秒間パルスレーザを照射した。この操作を同一層膜内において繰り返した。その後、焦点を一層下の Sm^{3+} 含有層に移動させ、同様にパルスレーザを 1 秒間集光照射する操作を繰り返した。これらの一連の操作を繰り返すことにより、図 3 に示すように、10 層の Sm^{3+} 含有量に各層 100 スポットの照射を行った。得られた試料を共焦点レーザ走査顕微鏡で三次元観察した。観察にはアルゴンイオンレーザを使用し、670 nm より長波長の発光を検出した。その結果、パルスレーザ照射位置でのみ 1 μm 径のスポットで 670 nm より長波長の発光が観測された。 Sm^{2+} の発光スペクトルは主として 670 nm より長波長であり、 Sm^{3+} の発光スペクトルは 670 nm より短波長である (図 2)。したがって、屈折率が異なる多層膜内においてパルスレーザが照射された領域のみで Sm イオンの価数が 3 価から 2 価に変化していることが確認された。

20 【0014】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、複数の異なる屈折率を有する領域から構成される希土類イオンや遷移金属イオン含有固体材料内部に集光点を調節したパルスレーザ光で固体材料内部を集光照射することにより、特定の屈折率を有する領域のイオンの価数のみを選択的に変化させている。集光点から離れた領域では希土類イオンや、遷移金属イオンの価数は変化していないため、イオン価数変化が起こった領域は、光の吸収、発光等に関して異なった光学特性を呈する。本発明に従って処理された固体材料は、価数変化領域が材料内部で選択的に形成されることを利用し、各種の光学フィルター、発光・受光素子、光増幅素子、レーザ素子や光メモリーにおける多値・多層記録やボリウムホログラムメモリー等として使用される。

【図面の簡単な説明】

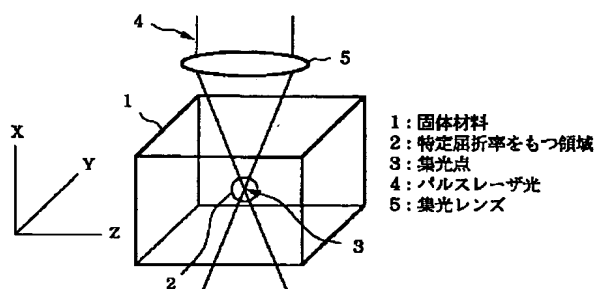
【図 1】 固体材料内部の特定領域にパルスレーザ光を集光照射する説明図

【図 2】 レーザ照射によってコア領域の Sm イオンが変化したことを示すレーザ照射前後の発光スペクトル

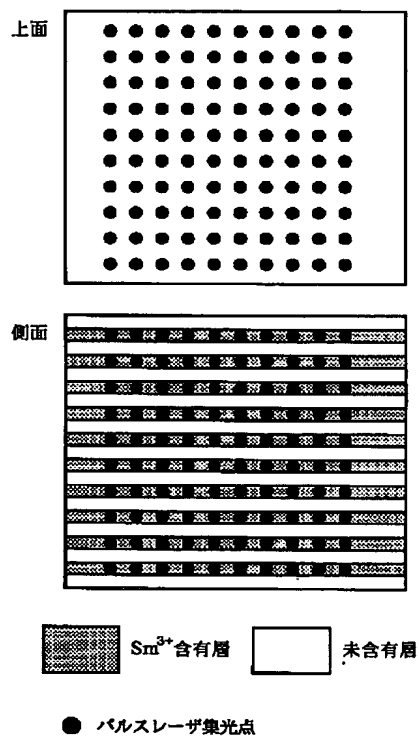
40 【図 3】 実施例で使用した多層構造のフッ化物ガラス多層膜へのパルスレーザ光照射位置を示す図

【図 4】 干渉で生じる周期的な光強度分布に対応したパターンで価数変化させる方法の説明図

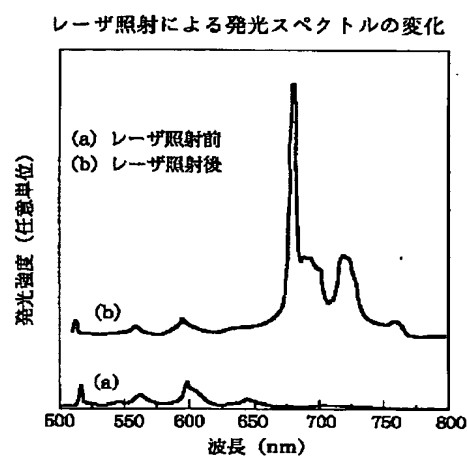
【図 1】



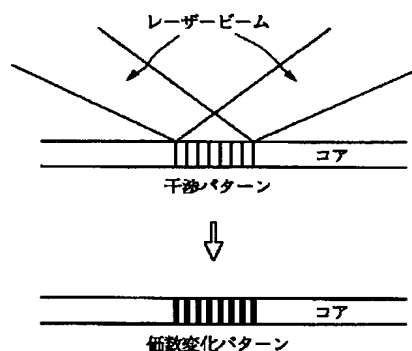
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

G 0 3 H 1/02

G 0 3 H 1/02

4 G 0 5 9

G 1 1 B 7/24

5 2 2

G 1 1 B 7/24

5 2 2 A 4 G 0 7 5

// G 0 2 B 3/00

G 0 2 B 3/00

B 5 D 0 2 9

5/20

5/20

5 F 0 7 2

H 0 1 S 3/00

H 0 1 S 3/00

B

(72) 発明者 邱 建榮

京都府京都市南区東九条南松ノ木町 1-1

(72) 発明者 近藤 裕己

奈良県奈良市鶴舞西町二丁目28番303号

(72)発明者 平尾 一之
京都府相楽郡木津町木津川台三丁目 5 番 8
号

F ターム (参考) 2H048 AA04 AA09 AA12 AA18 AA22
2H050 AB33Z AB37Z AB38Z AB52Z
AC03 AC82 AC84
2H123 AE07 AE13 CA05 CA18 CA22
EA08 EA11 EA16 FA03
2K008 AA04 FF17
4G014 AH00
4G059 AA13 AC09
4G075 AA22 BA05 BA08 BA10 CA36
5D029 JC06
5F072 AB08 AK06 YY17

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-033263

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

B01J 19/12
C03B 20/00
C03C 23/00
G02B 6/00
G03C 1/725
G03H 1/02
G11B 7/24
// G02B 3/00
G02B 5/20
H01S 3/00

(21)Application number : 10-203311

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

MIURA SEIKI
KONDO HIROMI

(22)Date of filing : 17.07.1998

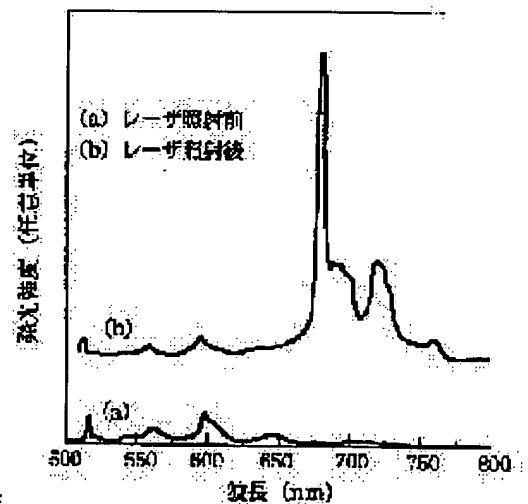
(72)Inventor : MIURA SEIKI
KYU KENEI
KONDO HIROMI
HIRAO KAZUYUKI

(54) SELECTIVE MODIFICATION OF INSIDE OF SOLID MATERIAL AND SOLID MATERIAL WITH SELECTIVELY MODIFIED INSIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for an optical element in which such a region is formed in the inside that refractive index is changed in a prescribed pattern.

SOLUTION: A light-gathering point is controlled in a specific region and pulse laser is convergently irradiated to a solid material having such a plurality of regions in the inside that rare earth ions and/or transition metallic ions are contained and refractive indexes are mutually different. Valance number of the rare earth ions and/or transition metallic ions in the specific region is selectively changed. Such regions are selectively formed in the material irradiated with laser that valence number of rare earth ions and/or transition metallic ions is changed by convergent irradiation of pulse laser in the inside of the specific region. Refractive index of the region in which the valence number of ions is changed, differs from the other region.



*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The alternative reforming method inside the solid material which adjusts a condensing point to a specific field, carries out the convergent radiotherapy of the pulse laser to the solid material which has two or more fields where refractive indexes differ mutually including rare earth ion and/or transition-metals ion inside, and is characterized by changing alternatively the rare earth ion and/or transition-metals valence of ion of the aforementioned specific field.

[Claim 2] The alternative reforming method inside the solid material according to claim 1 which uses the inorganic glass containing one sort of an oxide, a halogenide, and chalcogenide, or two sorts or more as solid material.

[Claim 3] The alternative reforming method inside the solid material according to claim 1 or 2 for which two or more films with which refractive indexes differ mutually including rare earth ion and/or transition-metals ion use the solid material by which the laminating was carried out.

[Claim 4] The alternative reforming method inside solid material given in any of the claims 1-3 to which the condensing point of pulse laser light is relatively moved to solid material they are.

[Claim 5] The alternative reforming method inside solid material given in any of the claims 1-4 which repeat irradiation of pulse laser light intermittently they are.

[Claim 6] The alternative reforming method inside the solid material which forms alternatively the field where carried out the convergent radiotherapy of two or more pulse laser light to the solid material containing rare earth ion and/or transition-metals ion simultaneously in, the interior of solid material was made to generate periodic optical intensity distribution in according to interference of light, and rare earth ion and/or transition-metals valence of ion changed in the specific field inside solid material by the pattern corresponding to these optical intensity distribution.

[Claim 7] Solid material characterized by having the field where refractive indexes differ including rare earth ion and/or transition-metals ion inside, and forming alternatively the field where rare earth ion and/or transition-metals valence of ion changed with the convergent radiotherapies of a pulse laser in a specific field.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention -- rare earth ion -- and -- or the field where the refractive index changed alternatively with transition-metals valence-of-ion change is related with the solid material currently formed in the interior by the predetermined pattern, and its manufacture method

[0002]

[Description of the Prior Art] If solid material is heat-treated near [near the melting point] an elevated temperature by oxidization or reducing atmosphere, the rare earth ion and transition-metals valence of ion which are contained in solid material will change. When based on this method, it is difficult to change alternatively some valences of rare earth ion or transition-metals ion in the field to which that to which the rare earth ion distributed over the whole solid material and transition-metals valence of ion can be changed was specified. And the structure or the whole which the field where refractive indexes differ unites in the case of the solid material which consists of fields which have a different refractive index, and is different from original from processing solid material at the elevated temperature near the melting point may deteriorate into the material which has a uniform refractive index.

[0003] Rare earth ion and transition-metals valence-of-ion change are produced also by irradiation of an X-ray, ultraviolet rays, etc. When covering solid material with a shading nature mask with a predetermined pattern on the occasion of irradiation of an X-ray or ultraviolet rays and irradiating the front face of solid material alternatively, the field where rare earth ion and transition-metals valence of ion changed can be formed according to a predetermined pattern. Since the valence change by the X-ray or ultraviolet rays is change of 1 photon process, the energy of an X-ray or ultraviolet rays will be absorbed from the front face of material. Therefore, only in the field which has the arbitrary refractive indexes inside solid material, rare earth ion and transition-metals valence of ion cannot be alternatively changed by this method. Moreover, glass itself starts solar RIZESON by the X-ray and ultraviolet rays which were absorbed from the front face, and it becomes easy to generate the fault of coloring or refractive-index change.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That is, it is difficult to change alternatively all the rare earth ion, and/or transition-metals all [a part or], without changing the circumference only in the field which has a specific refractive index inside the solid material which consists of fields which have the refractive index from which plurality differs, when based on a conventional method. However, offer of an element with a complicated optical circuit is strongly desired increasingly with development of optical technology including optical communication and optical information processing. In order to produce a complicated optical circuit, the technology which writes in a predetermined pattern is needed not only for a surface region like before but the interior of solid material. If the writing to the interior is attained, an optical circuit with three-dimensions-structure can be formed and it can respond to the demand of complication and advanced features enough.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention aims at offering the charge of optical-element material by which the field where ionic-valence change was produced in the specific field, and the refractive index changed by the predetermined pattern was formed in the interior by being thought out meeting such a demand, adjusting a condensing point to the internal specification field of solid material, and irradiating pulse laser light. In order that the alternative reforming method of this invention may attain the purpose, it adjusts a condensing point to a specific field, carries out the convergent radiotherapy of the pulse laser to the solid material which has two or more fields where refractive indexes differ mutually including rare earth ion and/or transition-metals ion inside, and is characterized by changing alternatively the rare earth ion and/or transition-metals valence of ion of the aforementioned specific field.

[0006] With the material by which laser radiation was carried out, the field where rare earth ion and/or the transition-metals ionic valence changed with the convergent radiotherapies of a pulse laser is alternatively formed in the specific field, and the refractive index of an ionic-valence change field differs from other fields. Moreover, the distribution of

the periodic optical intensity produced by interference of light can also be used for valence change. In this case, the convergent radiotherapy of two or more pulse laser light is simultaneously carried out to solid material, periodic optical intensity distribution are generated according to interference of light, and rare earth ion and/or transition-metals valence of ion are alternatively changed in the specific field inside solid material by the pattern corresponding to these optical intensity distribution. As solid material, inorganic glass and crystal material containing one sort of an oxide, a halogenide, and chalcogenide or two sorts or more, the material to which the laminating of the film with which an optical fiber and an optical waveguide differ from a refractive index was carried out are used. Moreover, two or more films with which refractive indexes differ mutually including rare earth ion and/or transition-metals ion may use the solid material by which the laminating was carried out. Inorganic glass or an inorganic crystal containing one sort of the oxide which goes across one sort or two sorts or more in transition-metals ion, such as rare earth ion, such as Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, and Tm, and Ti, Mn, Cr, V, Fe, Cu, Mo, Ru, throughout material, or is specifically included partially, a halogenide, and chalcogenide, or two sorts or more etc. is used as solid material.

[0007]

[The gestalt of operation] If the convergent radiotherapy of the condensing point of a pulse laser is aligned and carried out to the field which has a specific refractive index in the interior of solid material, rare earth ion and/or transition-metals valence of ion will change alternatively only in a condensing point and its near. Then, if a condensing point is made displaced relatively to solid material, the field where the valence changed will be formed along with move tracing of a condensing point. If a pulse laser is intercepted to arbitrary timing at the time of relative displacement, two or more fields where the valence changed will be formed in the interior of solid material. Moreover, if the convergent radiotherapy of two or more pulse lasers is simultaneously carried out to the field of a specific refractive index, intensity distribution will be attached according to interference of light, and the field where rare earth ion and/or transition-metals valence of ion changed periodically will be formed.

[0008] As for the wavelength of the pulse laser light used by this invention, it is desirable not to lap with the peculiar absorption wavelength of the target solid material including the absorption wavelength of rare earth ion or transition-metals ion contained in solid material. However, as long as 50% or more of pulse energy of irradiation energy is obtained at a condensing point, it is possible to change valence of ion only in the condensing point inside the field which has a specific refractive index. Below the picosecond order of the pulse width of pulse laser light is desirable. When the energy per pulse is the same, the peak power of pulse laser light needs to enlarge peak energy of a laser pulse, in order to obtain small peak power density equivalent from a bird clapper, as pulse width becomes long. The peak power of pulse laser light is expressed with watt (W) as a value which broke the output energy per one pulse (J) by pulse width (second), peak power density is the peak power of per a unit area (cm²), and it is W/cm². It is expressed.

[0009] When pulse width was longer than the 500femto second and the convergent radiotherapy of the pulse laser light of peak energy required for valence-of-ion change is carried out to the interior of solid material, there is a possibility of damaging the material itself by the thermal shock. As shown in drawing 1, the singular number or two or more fields 2 which have a specific refractive index unlike the circumference are formed in the interior of solid material 1 pulse laser light is irradiated. The pulse laser light 4 is extracted with a condenser lens 5 so that the condensing point 3 may be located in this field 2. At a condensing point, the electric field strength of the pulse laser light 4 becomes high, and comes to exceed the threshold about the rare earth ion contained to the field 2, or transition-metals valence-of-ion change. If an electric field strength exceeds a threshold, the rare earth ion and transition-metals ionic valence which exist in the condensing point 3 and its near will change. On the other hand, in the position distant from the condensing point 3, an electric field strength is weak and neither rare earth ion nor transition-metals valence-of-ion change takes place. That is, only in the condensing point 3 and its near, rare earth ion and transition-metals ion carry out valence change, and the field 2 interior of solid material 1 is reformed alternatively.

[0010] A valence change field can be formed in a predetermined pattern by moving relatively the condensing point 3 or solid material 1. The method of moving the condensing point 3 in the three directions of X, Y, and Z by operation of optical system, the method of moving solid-material 1 the very thing in the three directions of X, Y, and Z, the method that combined both are adopted as relative displacement. Thus, the field 2 of solid material 1 is formed for a valence change field with arbitrary patterns. The pattern of a valence change field turns into-dimensional [2] or a three-dimensions pattern according to the relative displacement of the condensing point 3 or solid material, or can make the field 2 whole a valence change field. Moreover, application of 2 flux-of-light interferometer method in which synchronize two laser pulses and an interference fringe is made to form in a condensing point forms the valence change reflecting the interference pattern in a specific field. If the convergent radiotherapy of the laser beam of a certain wavelength λ is specifically carried out to an optical waveguide etc. from a 2-way as shown in drawing 4, in the field to which two laser beams overlapped, a periodic luminous-intensity distribution will arise in the longitudinal direction of a core by interference of light. Since optical intensity arises only in a strong field, valence change can make

the incore section produce the valence change corresponding to the pattern reflecting the periodic optical intensity distribution produced by interference as a result. Since the period of an interference pattern changes with change of wavelength or an incident angle at this time, the optical waveguide which has a target valence change in the incore section is obtained.

[0011] Since the injection energy density is low, valence change has not arisen to rare earth ion, transition-metals ion, etc. around the reformed field 2. Consequently, a difference arises in an ionic valence between a reforming field and a non-reforming field, and an optical property which is different about the absorption of light, luminescence, etc. according to valence change is shown on a reforming field and the outskirts of it. The refractive-index difference of a reforming field and a non-reforming field gives various functions to the solid material 1 after laser radiation. For example, when changing the valence of ion of only a high refractive-index field, a high electric field strength (optical intensity) is obtained in a high refractive-index field by the optical locked-in effect by which excitation light (operation light), luminescence by the ion which carried out valence change, etc. are confined in a high refractive-index change field. Since efficiency acts on luminous intensity greatly, many optical phenomena, such as optical amplification and a nonlinear optical effect, are efficient as a result, can make various optical functions discover and can be used for a multiple value and multilayer record, a volume hologram memory, etc. in various kinds of light filter, luminescence and a photo detector, optical-amplification elements, laser elements, and optical memory as a highly efficient element. And since a complicated refractive-index change field is formed also as a three-dimensions pattern, the demand of the high efficiency for which the optical element is asked, a miniaturization, etc. is also fully satisfied.

[0012]

[Example] Example 1: A length of 10cm and the fluoride glass optical fiber of 15 micrometers of core diameters which Sm³⁺ contains were used for the core and the clad field as an irradiated material. Ti of the argon-laser excitation as a pulse-laser light: Light with the 200femto second of pulse width oscillated from sapphire laser, a repeat period [of 200kHz], and a wavelength of 800nm was used. Along with the core, the condensing point was moved for the condensing point by 50micrometers/second in speed, extracting and carrying out the convergent radiotherapy of the pulse laser with an objective lens so that a condensing point may be located in the core region of an optical fiber. the peak energy density in a condensing point -- 1010 W/cm² it was . The Ar ion laser (514nm) was irradiated from the core end face at the sample after a convergent radiotherapy, and the emission spectrum was measured. The emission spectrum (b) of the field where the laser beam was irradiated differs from the emission spectrum before pulse laser irradiation (a) clearly so that the measurement result of drawing 2 may see. That is, the emission spectrum after irradiation (b) was in agreement with the emission spectrum of Sm²⁺ to the emission spectrum (a) being in agreement with the emission spectrum of Sm³⁺. The change to (b) of an emission spectrum from (a) shows that Sm valence of ion of a core is changing from trivalent to divalent by carrying out the convergent radiotherapy of the pulse laser light to a core region. Change was not detected in a field distant from a condensing point by the emission spectrum before and behind irradiation. Also in other optical fibers which consist of other halogenides, an oxide, a sulfide, and a chalcogenide glass, it checked that Sm valence of ion changed with the convergent radiotherapies to the core region of the same pulse laser light from trivalent to divalent.

[0013] Example 2: The film of 3 micrometers of thickness which has two kinds of refractive indexes was accumulated by turns as an irradiated material, and the fluoride glass multilayer in which Sm³⁺ contains only the film with a high refractive index was used. The objective lens adjusted the pulse laser so that a condensing point might be located in the Sm³⁺ content layer with a high refractive index whose number is one. Ti of argon-laser excitation in the state where it was then stood still: The 120femto second of pulse width oscillated from sapphire laser, the repeat period of 10Hz, the wavelength of 800nm, and peak energy-density 1011 W/cm² Pulse laser light was irradiated for 1 second. Subsequently, after intercepting laser and moving 3 micrometers of condensing points into the same layer, the pulse laser was similarly irradiated for 1 second. This operation was repeated in the same layer membrane. Then, the focus was further moved to the lower Sm³⁺ content layer, and the operation which carries out the convergent radiotherapy of the pulse laser for 1 second similarly was repeated. By repeating these the operations of a series of, as shown in drawing 3 , class 100 spot was irradiated at the Sm³⁺ content of ten layers. Three-dimensions observation of the obtained sample was carried out by the confocal point laser scanning microscope. The Ar ion laser was used for observation and luminescence of long wavelength was detected from 670nm. Consequently, luminescence of long wavelength was observed from 670nm at the spot of the diameter of 1 micrometer only in the pulse laser irradiation position. The emission spectrum of Sm²⁺ is long wavelength mainly from 670nm, and the emission spectrum of Sm³⁺ is short wavelength from 670nm (drawing 2). Therefore, it was checked that Sm valence of ion is changing from trivalent to divalent only in the field in which the pulse laser was irradiated in the multilayer from which a refractive index differs.

[0014]

[Effect of the Invention] As explained above, in this invention, only the valence of ion of a field which has a specific

refractive index is alternatively changed by carrying out the convergent radiotherapy of the interior of solid material with the pulse laser light which adjusted the condensing point inside the rare earth ion which consists of fields which have the refractive index from which plurality differs, or transition-metals ion content solid material. In the field distant from the condensing point, since neither rare earth ion nor transition-metals valence of ion is changing, the field where ionic-valence change took place presents a different optical property about the absorption of light, luminescence, etc. The solid material processed according to this invention uses that a valence change field is alternatively formed inside material, and it is used as the multiple value and multilayer record in various kinds of light filter, luminescence and a photo detector, optical-amplification elements, laser elements, and optical memory, a volume hologram memory, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Explanatory drawing which carries out the convergent radiotherapy of the pulse laser light to the specific field inside solid material

[Drawing 2] The emission spectrum before and behind the laser radiation which shows that Sm ion of a core region changed with laser radiation

[Drawing 3] Drawing showing the pulse laser light irradiation position to the fluoride glass multilayer of the multilayer structure used in the example

[Drawing 4] Explanatory drawing of the method of carrying out valence change by the pattern corresponding to the periodic optical intensity distribution produced in interference

[Translation done.]